

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2023年3月9日(09.03.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/033164 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08G 65/40 (2006.01) C08G 81/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/033206
- (22) 国際出願日: 2022年9月5日(05.09.2022)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2021-144891 2021年9月6日(06.09.2021) JP
- (71) 出願人: 住友化学株式会社  
(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1036020 東京都中央区日本橋二丁目7番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 角友梨香(SUMI Yurika); 〒3003294 茨城県つくば市北原6番 住友化学株式会社内 Ibaraki (JP). 伊藤和幸(ITO Kazuyuki); 〒3003294 茨城県つくば市北原6番 住友化学株式会社内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 松沼泰史, 外(MATSUNUMA Yasushi et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: BLOCK COPOLYMER

(54) 発明の名称: ブロックコポリマー

(57) Abstract: This block copolymer comprises an aromatic polysulfone block (A) and a polyoxyalkylene block (B), the block copolymer having at least one terminal OH group at the terminal of the main chain, wherein the number of terminal OH groups per 100 structural units constituting the aromatic polysulfone block (A), as calculated from the peak area of the spectrum obtained by <sup>1</sup>H-NMR measurement, is 0.43-2.

(57) 要約: 芳香族ポリスルホンブロック(A)及びポリオキシアルキレンブロック(B)を含むブロックコポリマーであって、前記ブロックコポリマーは、主鎖末端に少なくとも1つの末端OH基を有し、<sup>1</sup>H-NMR測定によって取得されたスペクトルのピーク面積から算出された、前記芳香族ポリスルホンブロック(A)を構成している構造単位100ユニットあたりの前記末端OH基の数が、0.43以上2以下である、ブロックコポリマー。



WO 2023/033164 A1

## 明 細 書

発明の名称：ブロックコポリマー

### 技術分野

[0001] 本発明は、ブロックコポリマーに関する。

本願は、2021年9月6日に、日本に出願された特願2021-144891号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

### 背景技術

[0002] 芳香族ポリスルホンは、耐熱性や耐薬品性に優れることから、各種用途に用いられている。用途によっては、親水化された芳香族ポリスルホンが求められる場合がある。

[0003] 従来、芳香族ポリスルホンを高分子鎖として有する、ブロック共重合体が製造されている。芳香族ポリスルホンブロックに、更にポリオキシアルキレンブロックを含むブロックコポリマーは、親水性に優れる傾向にある。

例えば、特許文献1には、ポリアリールエーテルスルホン-ポリアルキレンオキシド-ブロックコポリマーの製造方法が開示されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0004] 特許文献1：特表2016-516876号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0005] 芳香族ポリスルホンは分離膜の成形材料として用いられる場合があり、得られた分離膜はファウリングが生じ難いことが望ましい。

[0006] 本発明は、上記のような問題点を解消するためになされたものであり、芳香族ポリスルホンブロック及びポリオキシアルキレンブロックを含むブロックコポリマーであって、ファウリング耐性に優れる分離膜の成形材料として好適なブロックコポリマーを提供することを目的とする。

#### 課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、芳香族ポリスルホンブロック及びポリオキシアルキレンブロックを含み、主鎖末端に少なくとも1つの末端OH基を有するブロックコポリマーの、 $^1\text{H-NMR}$ 測定によって取得されたスペクトルのピーク面積から算出された、芳香族ポリスルホンブロックを構成している構造単位100ユニットあたりの末端OH基の数を特定の範囲とすることで、得られる分離膜のファウリング耐性が向上可能であること見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は以下の態様を有する。

[0008] <1> 芳香族ポリスルホンブロック（A）及びポリオキシアルキレンブロック（B）を含むブロックコポリマーであって、

前記ブロックコポリマーは、主鎖末端に少なくとも1つの末端OH基を有し、

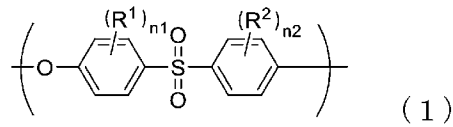
$^1\text{H-NMR}$ 測定によって取得されたスペクトルのピーク面積から算出された、前記芳香族ポリスルホンブロック（A）を構成している構造単位100ユニットあたりの前記末端OH基の数が、0.43以上2以下である、ブロックコポリマー。

<2>  $^1\text{H-NMR}$ 測定によって取得されたスペクトルのピーク面積から算出された、前記芳香族ポリスルホンブロック（A）を構成している構造単位100ユニットあたりの、前記ポリオキシアルキレンブロック（B）に結合している前記末端OH基の数が、0.43以上2以下である、前記<1>に記載のブロックコポリマー。

<3> 前記ポリオキシアルキレンブロック（B）の重量/前記芳香族ポリスルホンブロック（A）の重量で表される比が0.05以上である、前記<1>又は<2>に記載のブロックコポリマー。

<4> 前記芳香族ポリスルホンブロック（A）が、下記一般式（1）で表される構造単位を有する高分子鎖からなる、前記<1>~<3>のいずれか一つに記載のブロックコポリマー。

[化1]



[式(1)中、

R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～20のアリール基又はハロゲン原子を表し、

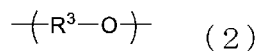
n<sub>1</sub>及びn<sub>2</sub>は、それぞれ独立に、0～4の整数であり、

n<sub>1</sub>又はn<sub>2</sub>が2以上である場合の前記芳香族ポリスルホンブロック(A)が有する、複数個のR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は互いに同一でも異なってもよい。]

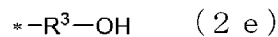
<5> 前記ポリオキシアルキレンブロック(B)が、下記一般式(2)で表される構造単位を有する高分子鎖からなり、

前記ポリオキシアルキレンブロック(B)が、下記一般式(2e)で表される末端単位を有する、前記<1>～<4>のいずれか一つに記載のブロックコポリマー。

[化2]

[式(2)中、R<sup>3</sup>は、炭素数2～6のアルキレン基を表す。]

[化3]



[式(2e)中、R<sup>3</sup>は、炭素数2～6のアルキレン基を表す。\*は結合手を表す。]

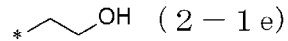
<6> 前記ポリオキシアルキレンブロック(B)が、下記式(2-1)で表される構造単位を有する高分子鎖からなり、

前記ポリオキシアルキレンブロック(B)が、下記式(2-1e)で表される末端単位を有する、前記<5>に記載のブロックコポリマー。

[化4]



[化5]



[式(2-1e)中、\*は結合手を表す。]

<7> 重量平均分子量が20000~150000である、前記<1>~<6>のいずれか一つに記載のブロックコポリマー。

<8> 前記末端OH基を有する前記ポリオキシアルキレンブロック(B)、前記芳香族ポリスルホンブロック(A)、及び前記末端OH基を有する前記ポリオキシアルキレンブロック(B)の順に、前記3つのブロックを有する直鎖状トリブロックコポリマー、並びに

前記末端OH基を有する前記ポリオキシアルキレンブロック(B)及び前記芳香族ポリスルホンブロック(A)の前記2つのブロックを有する直鎖状ジブロックコポリマー、からなる群から選ばれる少なくとも一種のブロックコポリマーである、前記<1>~<7>のいずれか一つに記載のブロックコポリマー。

<9> 前記ブロックコポリマーの総質量(100質量%)に占める、前記芳香族ポリスルホンブロック(A)及び前記ポリオキシアルキレンブロック(B)の割合が、80質量%以上100質量%以下である、前記<1>~<8>のいずれか一つに記載のブロックコポリマー。

### 発明の効果

[0009] 本発明によれば、芳香族ポリスルホンブロック及びポリオキシアルキレンブロックを含み、ファウリング耐性に優れる分離膜の成形材料として好適なブロックコポリマーを提供できる。

### 発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明のブロックコポリマーの実施形態を説明する。

[0011] <<ブロックコポリマー>>

実施形態のブロックコポリマーは、芳香族ポリスルホンブロック（A）及びポリオキシアルキレンブロック（B）を含むブロックコポリマーであって、前記ブロックコポリマーは、主鎖末端に少なくとも1つの末端OH基を有し、 $^1\text{H-NMR}$ 測定によって取得されたスペクトルのピーク面積から算出された、前記芳香族ポリスルホンブロック（A）を構成している構造単位100ユニットあたりの前記末端OH基の数が、0.43以上2以下である。

[0012] 該ブロックコポリマーから形成される分離膜は、ファウリング耐性に優れる。ここで、ファウリングとは、不可逆的な膜性能の低下を意味し、例えば、分離膜の閉塞（目詰まり）が発生することを意味する。

[0013] 膜のファウリング耐性の評価は、実施形態のブロックコポリマーから形成される分離膜に対し、以下の条件により測定された透水速度の回復率から評価できる。透水速度の回復率が高いほど、分離膜のファウリング耐性が高いことを意味する。

[0014] [ファウリング耐性の評価]

直径47mmの圧力セルを用い、該圧力セルに装着できるように分離膜を円形に切り出し、試験膜を作製する。試験膜を該圧力セルに装着し、試験膜に対して、23℃、0.2バール（20kPa）の圧力で、純水をろ過し、ろ過開始から9分30秒経過時から10分経過時の間（30秒間）に試験膜を透過した純水の量を測定して、透水速度（ $J_0$ ）を求める。

次に、試験膜を用いて、ウシ血清アルブミン水溶液（100ppm）を、23℃、同じ圧力0.2バール（20kPa）で1時間ろ過する。その後、試験膜を裏返し、23℃、0.1バール（10kPa）の圧力で、純水を2分間ろ過し、膜の洗浄を行う。再度、試験膜を裏返し、23℃、0.2バール（20kPa）の圧力で、純水をろ過し、ろ過開始から9分30秒経過時から10分経過時の間（30秒間）に試験膜を透過した純水の量を測定して透水速度（ $J$ ）を求める。

得られた透水速度（ $J_0$ ）及び透水速度（ $J$ ）から、以下の式によって試験膜の透水速度の回復率（%）を算出する。

$$\text{透水速度の回復率 (\%)} = (J / J_0) \times 100$$

$J_0$  : ウシ血清アルブミンろ過前の透水速度 ( $L / m^2 / h / 10^5 Pa$ )

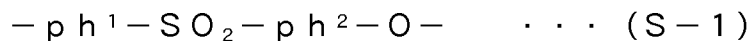
$J$  : ウシ血清アルブミンろ過後の透水速度 ( $L / m^2 / h / 10^5 Pa$ )

[0015] <芳香族ポリスルホンブロック (A)>

芳香族ポリスルホンブロック (A) としては、スルホン基 ( $-SO_2-$ ) とアリーレン基 ( $-Ar-$ ) とエーテル結合 ( $-O-$ ) とがこの順で結合した構造を少なくとも含む構造単位、を有する高分子鎖からなるブロックが挙げられる。

前記アリーレン基は置換基を有していてもよく、該置換基の典型例としては、アルキル基、アリール基又はハロゲン原子が挙げられる。

[0016] 芳香族ポリスルホンブロック (A) は、下記一般式 (S-1) で表される構造を含む構造単位を有することが好ましい。



[式 (S-1) 中、 $ph^1$  及び  $ph^2$  は、それぞれ独立に、置換基を有してもよいフェニレン基である。]

[0017]  $ph^1$  及び  $ph^2$  におけるフェニレン基は、 $p$ -フェニレン基であってもよいし、 $m$ -フェニレン基であってもよいし、 $o$ -フェニレン基であってもよいが、 $p$ -フェニレン基であることが好ましい。

[0018] 上記フェニレン基が有してもよい置換基としては、アルキル基、アリール基又はハロゲン原子が挙げられる。

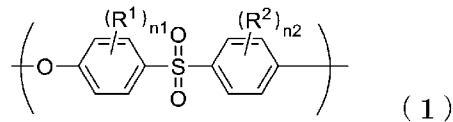
該アルキル基としては、炭素原子数 1~10 のアルキル基が好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $s$ -ブチル基、 $t$ -ブチル基、 $n$ -ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、 $n$ -オクチル基、 $n$ -デシル基等が好適に挙げられる。

該アリール基としては、炭素原子数 6~20 のアリール基が好ましく、具体的には、フェニル基、 $o$ -トリル基、 $m$ -トリル基、 $p$ -トリル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基等が好適に挙げられる。

該ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

[0019] 芳香族ポリスルホンブロック (A) は、耐熱性や耐薬品性、生体適合性の点から、下記一般式 (1) で表される構造単位を有することが好ましい。

[0020] [化6]



[0021] [式 (1) 中、

R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基又はハロゲン原子を表し、  
n<sub>1</sub> 及び n<sub>2</sub> は、それぞれ独立に、0 ~ 4 の整数であり、  
n<sub>1</sub> 又は n<sub>2</sub> が 2 以上である場合の前記芳香族ポリスルホンブロック (A) が有する、複数個の R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> は互いに同一でも異なってもよい。]

[0022] R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> における、前記炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、及び前記ハロゲン原子としては、上記のフェニレン基が有してもよい置換基として例示したものが挙げられる。

n<sub>1</sub> 及び n<sub>2</sub> は、それぞれ独立に、0 ~ 4 の整数であり、0 ~ 2 が好ましく、0 ~ 1 がより好ましく、0 がさらに好ましい。

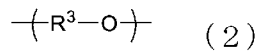
[0023] 例えば、芳香族ポリスルホンブロック (A) を構成する全構造単位の合計量 100 モル% に対して、上記一般式 (1) で表される構造単位が、80 モル% 以上 100 モル% 以下で含まれていてもよく、90 モル% 以上 100 モル% 以下で含まれていてもよく、98 モル% 以上 100 モル% 以下で含まれていてもよい。前記芳香族ポリスルホンブロック (A) は、上記一般式 (1) で表される構造単位からなるブロックであってよい。

[0024] <ポリオキシアルキレンブロック (B)>

ポリオキシアルキレンブロック (B) としては、オキシアルキレン基を構造単位として有する高分子鎖からなるブロックが挙げられる。ポリオキシア

ルキレンブロック (B) は、下記一般式 (2) で表される構造単位を有することが好ましい。

[0025] [化7]



[0026] [式 (2) 中、R<sup>3</sup>は、炭素数 2～6 のアルキレン基を表す。]

[0027] 本実施形態のブロックコポリマーが主鎖末端に有する、少なくとも 1 つの末端 OH 基は、ポリオキシアルキレンブロック (B) に結合していることが好ましい。

即ち、本実施形態のブロックコポリマーは、末端 OH 基を有するポリオキシアルキレンブロック (B) を、ブロックコポリマーの主鎖の両末端又は片末端に含むことができる。

[0028] 実施形態のブロックコポリマーは、前記ポリオキシアルキレンブロック (B) が、前記一般式 (2) で表される構造単位を有する高分子鎖からなり、前記ポリオキシアルキレンブロック (B) が、下記一般式 (2 e) で表される末端単位を有することが好ましい。ここで、一般式 (2 e) 中の OH 基は、実施形態のブロックコポリマーの前記末端 OH 基に該当する。

[0029] [化8]



[0030] [式 (2 e) 中、R<sup>3</sup>は、炭素数 2～6 のアルキレン基を表す。\*は結合手を表す。]

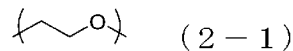
[0031] R<sup>3</sup>における、前記炭素数 2～6 のアルキレン基としては、エチレン基、トリメチレン基、 $\text{-CH(CH}_3\text{)CH}_2\text{-}$ 、テトラメチレン基、 $\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{CH(CH}_3\text{)-}$ 、ヘキサメチレン基等が挙げられる。

[0032] 例えば、ポリオキシアルキレンブロック (B) を構成する全構造単位の合計量 100 モル%に対して、上記一般式 (2) で表される構造単位が、80 モル%以上 100 モル%以下で含まれていてもよく、90 モル%以上 100 モル%以下で含まれていてもよく、98 モル%以上 100 モル%以下で含ま

れていてもよい。前記ポリオキシアルキレンブロック (B) は、上記一般式 (2) で表される構造単位からなるブロックであってよい。

[0033] 上記で例示したうち、ポリオキシアルキレンブロック (B) としては、下記式 (2-1) で表される構造単位を有することが好ましい。

[0034] [化9]



[0035] 実施形態のブロックコポリマーは、前記ポリオキシアルキレンブロック (B) が、前記式 (2-1) で表される構造単位を有する高分子鎖からなり、前記ポリオキシアルキレンブロック (B) が、下記式 (2-1 e) で表される末端単位を有することが好ましい。ここで式 (2-1 e) 中の OH 基は、実施形態のブロックコポリマーの前記末端 OH 基に該当する。

[0036] [化10]



[0037] [式 (2-1 e) 中、\* は結合手を表す。]

[0038] 例えば、ポリオキシアルキレンブロック (B) を構成する全構造単位の合計量 100 モル% に対して、上記式 (2-1) で表される構造単位が、80 モル% 以上 100 モル% 以下で含まれていてもよく、90 モル% 以上 100 モル% 以下で含まれていてもよく、98 モル% 以上 100 モル% 以下で含まれていてもよい。前記ポリオキシアルキレンブロック (B) は、上記式 (2-1) で表される構造単位からなるブロックであってよい。

[0039] 実施形態のブロックコポリマーが含む芳香族ポリスルホンブロック (A) 及びポリオキシアルキレンブロック (B) のブロックの数は、特に制限されるものではない。

[0040] 実施形態のブロックコポリマーは、主鎖末端に少なくとも 1 つの末端 OH 基を有し、ポリオキシアルキレンブロック (B)、芳香族ポリスルホンブロック (A)、及びポリオキシアルキレンブロック (B) の順に、少なくとも上記 3 つのブロックを有する直鎖状ブロックコポリマー、並びに

ポリオキシアルキレンブロック（B）及び芳香族ポリスルホンブロック（A）の少なくとも上記2つのブロックを有する直鎖状ブロックコポリマー、の少なくとも一方を含んでよい。

[0041] 実施形態のブロックコポリマーは、主鎖末端に少なくとも1つの末端OH基を有し、ポリオキシアルキレンブロック（B）、芳香族ポリスルホンブロック（A）、及びポリオキシアルキレンブロック（B）の順に、少なくとも上記3つのブロックを有する直鎖状ブロックコポリマー、並びに

ポリオキシアルキレンブロック（B）及び芳香族ポリスルホンブロック（A）の少なくとも上記2つのブロックを有する直鎖状ブロックコポリマー、からなる群から選ばれる少なくとも一種のブロックコポリマーを含んでよい。

[0042] ここでいう直鎖状とは、ブロックコポリマーが、枝分かれの構造（分岐鎖）を有していない状態であってよい。直鎖状トリブロックコポリマーとしては、例えば、芳香族ポリスルホンブロック（A）の高分子鎖の主鎖の末端と、ポリオキシアルキレンブロック（B）の高分子鎖の主鎖の末端とが、直接に結合したポリマーが挙げられる。

[0043] 実施形態のブロックコポリマーは、主鎖末端に少なくとも1つの末端OH基を有し、ポリオキシアルキレンブロック（B）、芳香族ポリスルホンブロック（A）、及びポリオキシアルキレンブロック（B）の順に、上記3つのブロックを有する直鎖状トリブロックコポリマー、並びに

ポリオキシアルキレンブロック（B）及び芳香族ポリスルホンブロック（A）の上記2つのブロックを有する直鎖状ジブロックコポリマー、の少なくとも一方を含んでよい。

[0044] 実施形態のブロックコポリマーは、主鎖末端に少なくとも1つの末端OH基を有し、ポリオキシアルキレンブロック（B）、芳香族ポリスルホンブロック（A）、及びポリオキシアルキレンブロック（B）の順に、上記3つのブロックを有する直鎖状トリブロックコポリマー、並びに

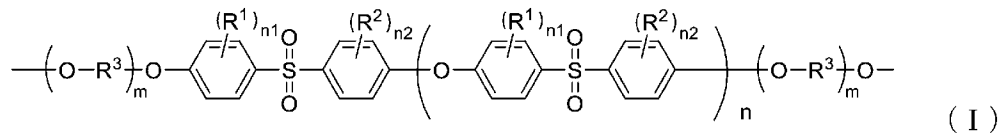
ポリオキシアルキレンブロック（B）及び芳香族ポリスルホンブロック（

A) の上記2つのブロックを有する直鎖状ジブロックコポリマー、からなる群から選ばれる少なくとも一種のブロックコポリマーを含んでよい。

[0045] ポリオキシアルキレンブロック (B)、芳香族ポリスルホンブロック (A)、及びポリオキシアルキレンブロック (B) の順に、上記3つのブロックを有する直鎖状トリブロックコポリマーの一例として、下記一般式 (I) で表されるポリマーを例示できる。

ここでは、前記芳香族ポリスルホンブロック (A) が、前記一般式 (1) で表される構造単位を有する高分子鎖からなり、ポリオキシアルキレンブロック (B) が前記一般式 (2) で表される構造単位を有する高分子鎖からなる場合の一例を例示している。

[0046] [化11]



[0047] [式 (1) 中、

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、n<sub>1</sub> 及び n<sub>2</sub> は、上記式 (1) 及び式 (2) におけるものと同一の意味を表す。

n は 0 以上の整数であり、m は 1 以上の整数であり、複数存在する R<sup>3</sup> は、互いに同一でも異なってもよく、複数存在する m は、互いに同一でも異なってもよい。]

[0048] n は、上記式 (1) における、芳香族ポリスルホンブロック (A) の有する上記構造単位の繰り返し数である。

m は、上記式 (1) における、ポリオキシアルキレンブロック (B) の有する上記構造単位の繰り返し数である。

[0049] 実施形態のブロックコポリマーは、主鎖末端に少なくとも1つの末端OH基を有し、前記末端OH基を有するポリオキシアルキレンブロック (B)、芳香族ポリスルホンブロック (A)、及び前記末端OH基を有するポリオキシアルキレンブロック (B) の順に、少なくとも上記3つのブロックを有す

る直鎖状ブロックコポリマー、並びに

前記末端OH基を有するポリオキシアルキレンブロック（B）及び芳香族ポリスルホンブロック（A）の少なくとも上記2つのブロックを有する直鎖状ブロックコポリマー、の少なくとも一方を含んでよい。

[0050] 実施形態のブロックコポリマーは、主鎖末端に少なくとも1つの末端OH基を有し、前記末端OH基を有するポリオキシアルキレンブロック（B）、芳香族ポリスルホンブロック（A）、及び前記末端OH基を有するポリオキシアルキレンブロック（B）の順に、少なくとも上記3つのブロックを有する直鎖状ブロックコポリマー、並びに

前記末端OH基を有するポリオキシアルキレンブロック（B）及び芳香族ポリスルホンブロック（A）の少なくとも上記2つのブロックを有する直鎖状ブロックコポリマー、からなる群から選ばれる少なくとも一種のブロックコポリマーを含んでよい。

[0051] 実施形態のブロックコポリマーは、主鎖末端に少なくとも1つの末端OH基を有し、前記末端OH基を有するポリオキシアルキレンブロック（B）、芳香族ポリスルホンブロック（A）、及び前記末端OH基を有するポリオキシアルキレンブロック（B）の順に、上記3つのブロックを有する直鎖状トリブロックコポリマー、並びに

前記末端OH基を有するポリオキシアルキレンブロック（B）及び芳香族ポリスルホンブロック（A）の上記2つのブロックを有する直鎖状ジブロックコポリマー、の少なくとも一方を含んでよい。

[0052] 実施形態のブロックコポリマーは、主鎖末端に少なくとも1つの末端OH基を有し、前記末端OH基を有するポリオキシアルキレンブロック（B）、芳香族ポリスルホンブロック（A）、及び前記末端OH基を有するポリオキシアルキレンブロック（B）の順に、上記3つのブロックを有する直鎖状トリブロックコポリマー、並びに

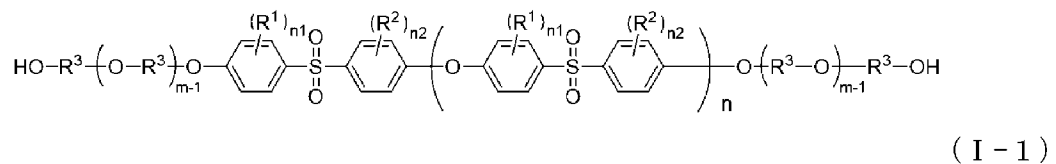
前記末端OH基を有するポリオキシアルキレンブロック（B）及び芳香族ポリスルホンブロック（A）の上記2つのブロックを有する直鎖状ジブロッ

クコポリマー、からなる群から選ばれる少なくとも一種のブロックコポリマーを含んでよい。

[0053] 前記末端OH基を有するポリオキシアルキレンブロック（B）、芳香族ポリスルホンブロック（A）、及び前記末端OH基を有するポリオキシアルキレンブロック（B）の順に、上記3つのブロックを有する直鎖状トリブロックコポリマーの一例として、下記一般式（I-1）で表されるポリマーを例示できる。

ここでは、前記芳香族ポリスルホンブロック（A）が、前記一般式（1）で表される構造単位を有する高分子鎖からなり、ポリオキシアルキレンブロック（B）が前記一般式（2）で表される構造単位を有する高分子鎖からなり、前記ポリオキシアルキレンブロック（B）が前記一般式（2 e）で表される末端単位を有する場合の一例を例示する。

[0054] [化12]



[0055] [式（I-1）中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、n<sub>1</sub>、n<sub>2</sub>、n及びmは、上記式（1）におけるものと同一の意味を表す。]

[0056] 実施形態のブロックコポリマーの全体の総質量（100質量%）に占める、前記芳香族ポリスルホンブロック（A）及び前記ポリオキシアルキレンブロック（B）の割合は、80質量%以上100質量%以下であってもよく、90質量%以上100質量%以下であってもよく、98質量%以上100質量%以下であってもよく、100質量%であってもよい。

[0057] 実施形態のブロックコポリマーは、芳香族ポリスルホンブロック（A）及びポリオキシアルキレンブロック（B）を含むブロックコポリマーであって、前記ブロックコポリマーは、主鎖末端に少なくとも1つの末端OH基を有し、

<sup>1</sup>H-NMR測定によって取得されたスペクトルのピーク面積から算出され

た、前記芳香族ポリスルホンブロック（A）を構成している構造単位100ユニットあたりの、前記末端OH基の数（末端OH基／ブロック（A）の構造単位100ユニット）の比が、0.43以上2以下である。

[0058] 実施形態のブロックコポリマーにおいて上記の比（末端OH基／ブロック（A）の構造単位100ユニットの比）の値は、0.43以上2以下の範囲において、1.5以下が好ましく、1以下がより好ましい。

[0059] 実施形態のブロックコポリマーにおいて上記の比（末端OH基／ブロック（A）の構造単位100ユニットの比）の上記数値範囲としては、0.43以上2以下であり、一例として、0.43以上1.5以下が好ましく、0.43以上1以下がより好ましい。

[0060] 実施形態のブロックコポリマーは、芳香族ポリスルホンブロック（A）及びポリオキシアルキレンブロック（B）を含むブロックコポリマーであって、前記ブロックコポリマーは、主鎖末端に少なくとも1つの末端OH基を有し、

<sup>1</sup>H-NMR測定によって取得されたスペクトルのピーク面積から算出された、前記芳香族ポリスルホンブロック（A）を構成している構造単位100ユニットあたりの、前記ポリオキシアルキレンブロック（B）に結合している前記末端OH基の数が、0.43以上2以下であることが好ましく、0.43以上1.5以下がより好ましく、0.43以上1以下がさらに好ましい。

[0061] 実施形態のブロックコポリマーは、芳香族ポリスルホンブロック（A）及びポリオキシアルキレンブロック（B）を含むブロックコポリマーであって、前記ブロックコポリマーは、主鎖末端に少なくとも1つの末端OH基を有し、

前記芳香族ポリスルホンブロック（A）が、前記一般式（1）で表される構造単位からなる高分子鎖であり、ポリオキシアルキレンブロック（B）が前記一般式（2）で表される構造単位からなる高分子鎖であり、

<sup>1</sup>H-NMR測定によって取得されたスペクトルのピーク面積から算出され

た、前記芳香族ポリスルホンブロック（A）を構成している構造単位100ユニットあたりの、前記ポリオキシアルキレンブロック（B）に結合している前記末端OH基の数が、0.43以上2以下であることが好ましく、0.43以上1.5以下がより好ましく、0.43以上1以下がさらに好ましい。

[0062] 実施形態のブロックコポリマーにおいて上記の比（末端OH基／ブロック（A）の構造単位100ユニットの比）の値が上記範囲内であると、該ブロックコポリマーから得られる分離膜のファウリング耐性が向上する。分離膜のファウリング耐性の向上は、比較評価可能な同等の構造単位を有するブロックコポリマーであって、上記の比の値が上記範囲内に含まれないブロックコポリマーから得られる分離膜との対比により確認できる。

[0063]  $^1\text{H-NMR}$ 測定によって取得されたスペクトルのピーク面積から算出された、芳香族ポリスルホンブロック（A）を構成している構造単位100ユニットあたりの末端OH基の量が多いほど、実施形態のブロックコポリマーの親水性が向上すると考えられる。親水性の向上により、おそらくブロックコポリマーから形成される分離膜の透水性が良好となること、目詰まりの原因となる物質が付着し難いこと、洗浄の効果が発揮されやすいことなどから、ファウリング耐性が向上されると考えられる。

一方で、後述の実施例においても確認されるように、当該末端OH基の量が多すぎても、ファウリング耐性が低下する。この理由については明らかではないが、当該末端OH基とブロックコポリマーの周囲にある水分子との水和状態の変化が関係していると考えられる。

[0064] 前記芳香族ポリスルホンブロック（A）を構成している構造単位100ユニットあたりの前記末端OH基の数は、ブロックコポリマーの $^1\text{H-NMR}$ 測定によって取得されたスペクトルのピーク面積に基づき算出される。以下、末端OH基が前記ポリオキシアルキレンブロック（B）に結合する場合を例に、具体的な算出方法を説明する。

(i) 芳香族ポリスルホンブロック（A）の構造単位において、既に水素

原子の数が分かっている芳香環に結合している水素原子に帰属されるピーク面積  $X p^{01}$  を、 $^1H-NMR$  の測定で求める。

( i i ) ピーク面積  $X p^{01}$  を、前記芳香環に結合している水素原子の数で割ることにより、構造単位数 ( ユニット数 ) を算出することができる ( 例えば、ピーク面積  $X p^{01}$  が、芳香族ポリスルホンブロック ( A ) の芳香環に結合している 4 つの水素原子に帰属されるピーク面積である場合は、4 で割る ) 。

( i i i ) ポリオキシアルキレンブロック ( B ) におけるアルキレン鎖に結合している OH 基の水素原子に帰属されるピーク面積  $Y p^{01}$  を、 $^1H-NMR$  の測定で求める。

( i v ) ピーク面積  $Y p^{01}$  を、前記 OH 基の水素原子の数 ( 1 つ ) で割ることにより、前記末端 OH 基の数を算出することができる。

( v ) ( i v ) で求めた末端 OH 基の数を、( i i ) で求めた構造単位数 ( ユニット数 ) で割り、さらに 100 ( 100 ユニット ) を掛けることにより、芳香族ポリスルホンブロック ( A ) を構成している構造単位 100 ユニット当たりの末端 OH 基の数を算出することができる。

なお、 $X p^{01}$  としては、7.25 ~ 7.27 ppm の積分値を採用することができる。また、 $Y p^{01}$  としては、4.53 ~ 4.60 ppm の積分値を採用することができる。

[0065]  $^1H-NMR$  測定における測定溶媒としては、 $^1H-NMR$  測定が可能であり、測定対象のブロックコポリマーを溶解し得る溶媒であればよく、重ジメチルスルホキシドが好適である。

測定溶媒として重ジメチルスルホキシドを用いた場合の  $^1H-NMR$  の測定条件としては、以下の条件が挙げられる。

[0066] [ 溶液  $^1H-NMR$  の測定条件 ]

測定装置 : ECZ400S ( JEOL 社製 )

静磁場強度 : 9.4 テスラ ( 共鳴周波数 : 400 MHz (  $^1H$  ) )

スピニング : 15 Hz

繰り返し時間：7.2 s

積算回数：64回

温度：23℃

化学シフト標準物質：ジメチルスルホキシド

[0067] 実施形態のブロックコポリマーの、ポリオキシアルキレンブロック（B）の重量／芳香族ポリスルホンブロック（A）の重量で表される比が0.05以上であることが好ましい。

実施形態のブロックコポリマーの、ポリオキシアルキレンブロック（B）の重量／芳香族ポリスルホンブロック（A）の重量で表される比は、0.2以下が好ましく、0.18以下がより好ましい

実施形態のブロックコポリマーの、ポリオキシアルキレンブロック（B）の重量／芳香族ポリスルホンブロック（A）の重量で表される比の上記数値範囲としては、0.05以上0.2以下がより好ましく、0.05以上0.18以下がさらに好ましい。

[0068] 実施形態のブロックコポリマーにおいて、上記の比（ポリオキシアルキレンブロック（B）の重量／芳香族ポリスルホンブロック（A）の重量の比）の値が、上記下限値以上であると、得られる分離膜のファウリング耐性が向上されるため好ましい。上記の比（ポリオキシアルキレンブロック（B）の重量／芳香族ポリスルホンブロック（A）の重量の比）の値が、上記上限値以下であると、ブロックコポリマーのゲル化が抑制され分離膜の製造が容易であるため好ましく、また得られる分離膜のファウリング耐性も向上する傾向にあるため好ましい。

[0069] ここで、前記ポリオキシアルキレンブロック（B）の重量／前記芳香族ポリスルホンブロック（A）の重量で表される比の値が高く、ポリオキシアルキレンブロック（B）の重量割合が高いほど、実施形態のブロックコポリマーの親水性が向上し、得られる分離膜のファウリング耐性の向上に寄与すると考えられるが、その値は特に限定されない。

後述の実施例においても確認されるように、同等のPEG／PES重量比

であっても、ファウリング耐性に差がみられる。このことから、前記芳香族ポリスルホンブロック（A）を構成している構造単位100ユニットあたりの前記末端OH基の量のほうが、上記のブロック（B）の重量／ブロック（A）の重量比よりも、ファウリング耐性の向上に対し、より寄与の大きい要因であると考えられる。

[0070] 実施形態のブロックコポリマーにおける、上記の芳香族ポリスルホンブロック（A）の重量は、実施形態のブロックコポリマーに含まれる芳香族ポリスルホンブロック（A）の重量の総和である。

同じく、実施形態のブロックコポリマーにおける、上記のポリオキシアルキレンブロック（B）の重量は、実施形態のブロックコポリマーに含まれるポリオキシアルキレンブロック（B）の重量の総和である。

[0071] 実施形態のブロックコポリマーにおける、上記の前記ポリオキシアルキレンブロック（B）の重量／前記芳香族ポリスルホンブロック（A）の重量は、ブロックコポリマーの<sup>1</sup>H-NMR測定により取得されたスペクトルのピーク面積比に基づき算出される。具体的な算出方法は、以下である。

< i >芳香族ポリスルホンブロック（A）の構造単位において、既に水素原子の数が分かっている芳香環に結合している水素原子に帰属されるピーク面積  $X p^{01}$  を、<sup>1</sup>H-NMRの測定で求める。

< i i >ポリオキシアルキレンブロック（B）の構造単位において、既に水素原子の数が分かっているアルキレン鎖に結合している水素原子に帰属されるピーク面積  $Z p^{01}$  を、<sup>1</sup>H-NMRの測定で求める。

< i i i > < i i > で求めたピーク面積  $Z p^{01}$  にポリオキシアルキレンブロック（B）の構造単位の分子量を乗じた値を、< i > で求めたピーク面積  $X p^{01}$  に芳香族ポリスルホンブロック（A）の構造単位の分子量を乗じた値で割ることにより、ポリオキシアルキレンブロック（B）の重量／芳香族ポリスルホンブロック（A）の重量を算出することができる。

なお、 $X p^{01}$  としては、7.25～7.27 ppmの積分値を採用することができる。また、 $Z p^{01}$  としては、3.4～3.6 ppmの積分値を採用

することができる。

[0072] 実施形態のブロックコポリマーの重量平均分子量 (Mw) は、一例として、20000以上であってよく、30000以上であってよく、40500以上であってよい。

[0073] 実施形態のブロックコポリマーの重量平均分子量 (Mw) は、一例として、150000以下であってよく、130000以下であってよく、100000以下であってよい。

[0074] 実施形態のブロックコポリマーの重量平均分子量 (Mw) の上記数値範囲としては、一例として、20000~150000であってよく、30000~130000であってよく、40500~100000であってよい。

[0075] 本明細書において、重量平均分子量 (Mw) とは、ゲル浸透クロマトグラフィ (GPC) にて測定された重量平均分子量であり、以下の測定条件により求められる。

[測定条件]

試料：10mM臭化リチウム含有N，N-ジメチルホルムアミド溶液1mLに対し、測定対象のブロックコポリマー0.002gを配合

試料注入量：100 $\mu$ L

カラム (固定相)：東ソー株式会社製「TSK gel GMHHR-H」(7.8mm $\phi$ ×300mm)を2本直列に連結

カラム温度：40 $^{\circ}$ C

溶離液 (移動相)：10mM臭化リチウム含有N，N-ジメチルホルムアミド

溶離液流量：0.8mL/分

検出器：示差屈折率計 (RI) + 光散乱光度計 (LS)

分子量算出法：光散乱光度計 (LS) の測定結果から分子量を算出 (試料のdn/dcを0.187とし分子量を算出)

[0076] なお、実施形態のブロックコポリマーは、意図しない分解が進んだり、未反応の原料が残留していたりなどして、芳香族ポリスルホンブロック (A)

及びポリオキシアルキレンブロック（B）を含まないポリマーが、ごく微量混入している場合も想定される。そのような場合には、上記で説明したブロックコポリマーに係る規定（例えば、末端OH基の数、所定の構造単位の含有割合、ブロック（B）の重量／ブロック（A）の重量比、重量平均分子量）は、実施形態のブロックコポリマーを含む樹脂組成物を対象に求めてもよい。当該樹脂組成物には、芳香族ポリスルホンブロック（A）及びポリオキシアルキレンブロック（B）を含むブロックコポリマーが、樹脂組成物の総質量に対して、95質量%以上100質量%以下含まれていてよく、98質量%以上100質量%以下含まれていてよい。

[0077] 実施形態のブロックコポリマーは、分離膜形成用材料として好適であり、該ブロックコポリマーから形成される分離膜は、ファウリングが生じ難く分離膜として優れた性質を有する。

[0078] <<成形体>>

実施形態の成形体は、実施形態のブロックコポリマーを含む。実施形態の成形体は、実施形態のブロックコポリマーより成形されたものである。

実施形態の成形体は、実施形態のブロックコポリマーを成形材料として作製することができる。

[0079] 実施形態の成形体の総質量に対する、実施形態のブロックコポリマーの含有割合は、例えば、50～100質量%であってよく、80～99.5質量%であってよく、90～99質量%であってよい。

[0080] 成形体の製造方法として、実施形態のブロックコポリマーを所望の形状に成形する工程を有する方法が挙げられる。

[0081] 当該成形方法としては、実施形態のブロックコポリマーを含む材料を、溶液キャスト法、押し出し成形、T-ダイ成形、ブロー成形、射出成形等により成形する方法を例示できる。所望の成形体の形状等に応じた成形方法を選択して、実施形態のブロックコポリマーを種々の形状に成形することができる。

[0082] 実施形態の成形体の一例として、実施形態のブロックコポリマーを含むフ

ィルムを例示できる。前記フィルムは多孔質膜であることが好ましい。前記フィルムは、透水性を有し分離膜又は半透膜として提供可能な多孔質膜であることが好ましい。

実施形態の成形体は、透水性を有する分離膜又は半透膜として利用可能である。実施形態の成形体は、透水性を有し、タンパク質を含む流体を通過させる分離膜又は半透膜として利用可能である。

[0083] 実施形態のフィルムの厚さは、特に限定されるものではないが、例えば、5～200 $\mu\text{m}$ であってもよく、7～100 $\mu\text{m}$ であってもよく、10～50 $\mu\text{m}$ であってもよい。

[0084] ≪ブロックコポリマーの製造方法≫

実施形態のブロックコポリマーの製造方法は、特に限定されるものではないが、一実施形態として、下記のブロックコポリマーの製造方法を例示できる。

[0085] 実施形態のブロックコポリマーの製造方法は、末端に少なくとも1つのC1原子を有する芳香族ポリスルホン（a）と、末端にヒドロキシ基を有するポリオキシアルキレン化合物（b）と、を反応させる工程（ブロックコポリマー製造工程）を含んでよい。

[0086] 実施形態のブロックコポリマーの製造方法は、予め重合された芳香族ポリスルホン（a）とポリオキシアルキレン化合物（b）と、を反応させることを意図し、芳香族ポリスルホン（a）を予め準備する工程をさらに含んでもよい。

[0087] 実施形態のブロックコポリマーの製造方法は、末端に少なくとも1つのC1原子を有する芳香族ポリスルホン（a）を予め準備する工程と、前記芳香族ポリスルホン（a）と、末端にヒドロキシ基を有するポリオキシアルキレン化合物（b）と、を反応させる工程（ブロックコポリマー製造工程）を含んでよい。

[0088] 前記芳香族ポリスルホン（a）を予め準備する工程とは、芳香族ポリスルホン（a）を入手していればよく、単に、市販の芳香族ポリスルホン（a）

を用意することも含まれる。

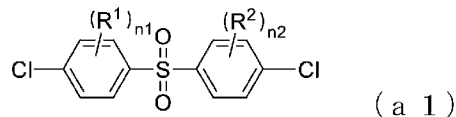
又は、実施形態のブロックコポリマーの製造方法は、芳香族ポリスルホン (a) を製造する工程 (芳香族ポリスルホン製造工程) を、さらに含んでよい。

[0089] 実施形態のブロックコポリマーの製造方法は、末端に少なくとも1つのC  
I原子を有する芳香族ポリスルホン (a) を、重縮合反応により得る工程と

、  
前記芳香族ポリスルホン (a) と、末端にヒドロキシ基を有するポリオキシアルキレン化合物 (b) と、を反応させる工程 (ブロックコポリマー製造工程) を含んでよい。

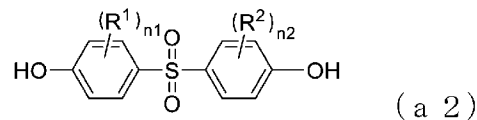
[0090] 芳香族ポリスルホン (a) の一例として、例えば、下記一般式 (a 1) で表される化合物と、下記一般式 (a 2) で表される化合物との重縮合反応により、下記一般式 (a - 1) で表される化合物を得ることができる。

[0091] [化13]



[0092] [式 (a 1) 中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、n<sub>1</sub> 及び n<sub>2</sub> は、上記式 (1) におけるものと同じの意味を表す。]

[0093] [化14]

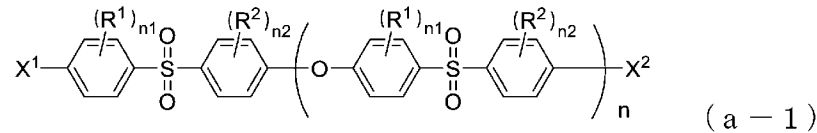


[0094] [式 (a 2) 中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、n<sub>1</sub> 及び n<sub>2</sub> は、上記式 (1) におけるものと同じの意味を表す。]

[0095] 上記の重縮合反応で得られる芳香族ポリスルホン (a) として、下記一般式 (a - 1) で表される化合物が挙げられる。

[0096]

[化15]



[0097] [式 (a-1) 中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、n<sub>1</sub>、n<sub>2</sub>及びnは、上記式 (1) におけるものと同じの意味を表す。

−X<sup>1</sup>及び−X<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、−OH又は−Clであり、−X<sup>1</sup>及び−X<sup>2</sup>の少なくとも一方は、−Clである。]

[0098] nは、芳香族ポリスルホン (a-1) の有する上記構造単位の繰り返し数である。

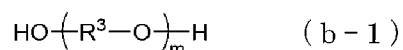
[0099] 芳香族ポリスルホン (a) と、ポリオキシアルキレン化合物 (b) との反応において、芳香族ポリスルホン (a) としては、上記で説明したものが挙げられる。

[0100] 原料として使用される上記芳香族ポリスルホン (a) の重量平均分子量の値は、製造されるブロックコポリマーの重量平均分子量に応じて適宜定めればよい。

原料として使用される上記の芳香族ポリスルホン (a) の、ゲル浸透クロマトグラフィーによりDMF溶媒で測定された重量平均分子量は、20000以上であってもよく、20000以上70000以下であってもよく、20000以上65000以下であってもよい。

[0101] ポリオキシアルキレン化合物 (b) としては、例えば、下記一般式 (b-1) で表される化合物が挙げられる。

[0102] [化16]



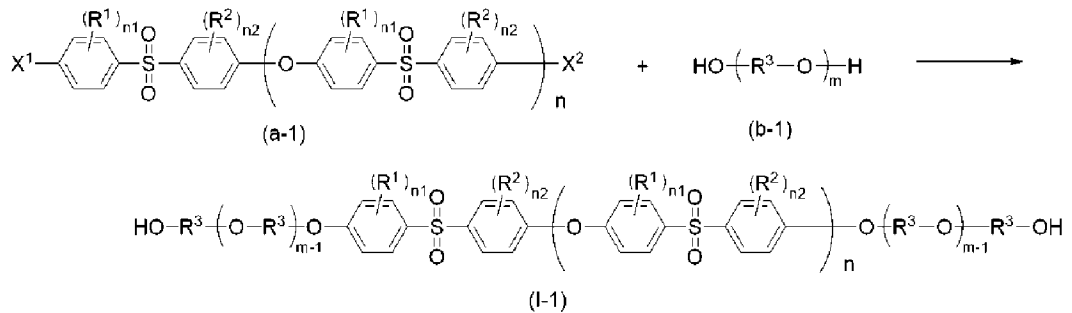
[0103] [式 (b-1) 中、R<sup>3</sup>及びmは、上記式 (1) におけるものと同じの意味を表す。]

[0104] 原料として使用される上記ポリオキシアルキレン化合物 (b) の重量平均分子量の値は、適宜定めればよい。

原料として使用される上記のポリオキシアルキレン化合物 (b) の重量平均分子量は、2000以上であってもよく、2000以上20000以下であってもよく、2000以上10000以下であってもよい。

[0105] 芳香族ポリスルホン (a) と、ポリオキシアルキレン化合物 (b) と、の反応の一例として、一般式 (a-1) で表される化合物と、一般式 (b-1) で表される化合物と、の反応を例示できる。当該反応は、下記反応式で表すことができる。当該反応により、一例として一般式 (I-1) で表されるブロックコポリマーが得られる。

[0106] [化17]



[0107] [式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、n<sub>1</sub>、n<sub>2</sub>、n、m、X<sup>1</sup>、及びX<sup>2</sup>は、上記式 (a-1)、式 (b-1) 及び式 (I-1) におけるものと同一の意味を表す。]

[0108] 芳香族ポリスルホン (a) は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0109] ポリオキシアルキレン化合物 (b) は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0110] 末端にヒドロキシ基を有するポリオキシアルキレン化合物 (b) の使用量としては、末端に少なくとも1つのC<sub>1</sub>原子を有する芳香族ポリスルホン (a) 1モルに対して、1モル以上であることが好ましく、1~2.5モルがより好ましく、1~2モルがさらに好ましい。上記使用量の範囲内であると、上記に例示した直鎖状トリブロックコポリマー又は直鎖状ジブロックコポリマーが得られ易く、前記末端OH基の量の制御が容易であることから好ま

しい。

ここで、末端に少なくとも1つのC1原子を有する芳香族ポリスルホン（a）としては、前記一般式（a-1）で表される化合物が好ましい。末端にヒドロキシ基を有するポリオキシアルキレン化合物（b）としては、前記一般式（b-1）で表される化合物が好ましい。

[0111] 芳香族ポリスルホン（a）と、ポリオキシアルキレン化合物（b）との反応は、触媒の塩基として炭酸のアルカリ金属塩及び／又はアルカリ金属重炭酸塩を用いて行われることが好ましい。また、当該反応は溶媒として有機溶媒中で行われることが好ましく、塩基として炭酸のアルカリ金属塩を用い、且つ有機溶媒中で行われることがより好ましい。

[0112] 炭酸のアルカリ金属塩は、正塩である炭酸アルカリ（アルカリ金属の炭酸塩）であってもよいし、酸性塩である重炭酸アルカリ（炭酸水素アルカリ、アルカリ金属の炭酸水素塩）であってもよいし、これら（炭酸アルカリ及び重炭酸アルカリ）の混合物であってもよい。好ましい炭酸アルカリの例としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等が挙げられる。好ましい重炭酸アルカリの例としては、重炭酸ナトリウム（炭酸水素ナトリウム）、重炭酸カリウム（炭酸水素カリウム）等が挙げられる。

[0113] 炭酸のアルカリ金属塩の配合比率としては、ポリオキシアルキレン化合物（b）1モルに対して、アルカリ金属として、0.90モル以上1.30モル以下であることが好ましく、0.95モル以上1.20モル以下であることがより好ましい。

[0114] 有機溶媒としては、非プロトン性極性溶媒が挙げられ、前記非プロトン性極性溶媒の1気圧下での沸点が250℃以下であることが好ましい。沸点が250℃以下である非プロトン性極性溶媒を用いることで、比較的低い温度で非プロトン性極性溶媒を還流させ副生成物を除去しながら反応を進行させることができる。

[0115] 前記非プロトン性極性溶媒の沸点は250℃以下であることが好ましく、230℃以下であってもよく、210℃以下であってもよい。前記非プロト

ン性極性溶媒の沸点は、120℃以上であってもよく、140℃以上であってもよく、150℃以上であってもよい。

上記の非プロトン性極性溶媒の沸点の数値範囲の一例としては、120℃以上230℃以下であってもよく、140℃以上210℃以下であってもよく、150℃以上210℃以下であってもよい。

[0116] 沸点が250℃以下の非プロトン性極性溶媒としてはジメチルスルホン、ジエチルスルホン等のスルホン系溶媒、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-ピロリドン、N-エチル-ピロリドン、N-メチルカプロラクタム、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジエチルホルムアミド、N、N-ジエチルアセトアミド、N-メチルプロピオンアミド、ジメチルイミダゾリジノン等のアミド系溶媒、 $\gamma$ -ブチルラクトン、 $\beta$ -ブチルラクトン等のラクトン系溶媒、メチルスルホキシド、メチルフェニルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒、テトラメチルホスホリックアミド、ヘキサメチルホスホリックアミド等のセロソルブ系溶媒、エチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート等のセロソルブ系溶媒等が挙げられる。

[0117] 芳香族ポリスルホン (a) と、ポリオキシアルキレン化合物 (b) と、の反応において、水が副生する場合があります、この水の除去を目的として、溶媒に“水と共沸混合物を形成する溶媒”が添加される場合がある。

[0118] しかし、本実施形態の製造方法においては、芳香族ポリスルホン (a) と、ポリオキシアルキレン化合物 (b) と、の反応において、該反応に使用される溶媒の総量に対する、水と共沸混合物を形成する溶媒の割合は、0~20質量%であることが好ましく、0~10質量%であることがより好ましく、0~3質量%であることがさらに好ましく、該反応に使用される溶媒が水と共沸混合物を形成する溶媒を実質的に含有しないことが特に好ましい。

芳香族ポリスルホン (a) と、ポリオキシアルキレン化合物 (b) と、の反応において、水と共沸混合物を形成する溶媒の使用量を低減することにより、製造されるブロックコポリマーの分子量を向上可能である。

[0119] 水と共沸混合物を形成する溶媒の沸点は、250℃以下であることが好ま

しく、230℃以下であってもよく、210℃以下であってもよい。水と共沸混合物を形成する溶媒の沸点は40℃以上であってもよく、80℃以上であってもよく、100℃以上であってもよい。

上記の水と共沸混合物を形成する溶媒の沸点の数値範囲の一例としては、40℃以上250℃以下であってもよく、80℃以上230℃以下であってもよく、100℃以上210℃以下であってもよい。

[0120] 沸点が250℃以下の、水と共沸混合物を形成する溶媒としては、ベンゼン、クロロベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メチルイソブチルケトン、ヘキサン、シクロヘキサン等が挙げられる。

[0121] 芳香族ポリスルホン (a) と、ポリオキシアルキレン化合物 (b) との反応は、250℃以下で行うことが好ましい。250℃以下の比較的低い温度で反応を行うことで、エネルギー負荷を低く抑えることができる。反応の温度は、250℃以下が好ましく、230℃以下であってもよく、210℃以下であってもよい。反応の温度の下限は、限定されないが、100℃以上であってもよく、120℃以上であってもよく、140℃以上であってもよい。

上記の芳香族ポリスルホン (a) と、ポリオキシアルキレン化合物 (b) との反応温度の数値範囲の一例としては、100℃以上250℃以下であってもよく、120℃以上230℃以下であってもよく、140℃以上210℃以下であってもよい。

[0122] 次に、芳香族ポリスルホン (a) と、ポリオキシアルキレン化合物 (b) との反応で得られた反応混合物から、未反応の塩基、副生成物（塩基としてアルカリ金属塩を用いた場合には、ハロゲン化アルカリ）、及び有機溶媒を、濾過、抽出、遠心分離等で除去して、ブロックコポリマーを反応混合物から分離することができる。

[0123] 有機溶媒の除去は、前記溶液から直接、有機溶媒を留去することにより行ってもよいし、前記溶液をブロックコポリマーの貧溶媒と混合して、ブロックコポリマーを析出させ、濾過や遠心分離等で分離することにより行っても

よい。有機溶媒を所定量残存させてもよい。

[0124] ブロックコポリマーの貧溶媒の例としては、メタノール、エタノール、2-プロパノール、アセトン、ヘキサン、ヘプタン及び水が挙げられ、安価であることから好ましくは水及びメタノールが挙げられる。

本実施形態において、ブロックコポリマーの貧溶媒は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

## 実施例

[0125] 次に実施例を示して本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0126] <ブロックコポリマーにおけるMwの測定>

各ブロックコポリマーにおける、重量平均分子量 (Mw) を、GPC測定により求めた。なお、Mwはいずれも2回測定し、その平均値を記載した。

[測定条件]

試料：10 mM臭化リチウム含有N, N-ジメチルホルムアミド溶液1 mLに対し、測定対象のブロックコポリマー0.002 gを配合

試料注入量：100  $\mu$ L

カラム (固定相)：東ソー株式会社製「TSK gel GMHHR-H」(7.8 mm  $\phi$   $\times$  300 mm) を2本直列に連結

カラム温度：40  $^{\circ}$ C

溶離液 (移動相)：10 mM臭化リチウム含有N, N-ジメチルホルムアミド

溶離液流量：0.8 mL/分

検出器：示差屈折率計 (RI) + 光散乱光度計 (LS)

分子量算出法：光散乱光度計 (LS) の測定結果から分子量を算出 (試料の  $dn/dc$  を0.187とし分子量を算出した)

[0127] <溶液 $^1$ H-NMRの測定>

溶液 $^1$ H-NMRの測定には、測定対象のブロックコポリマーの濃度が80 mg/mLとなるように、各例のブロックコポリマーを重ジメチルスルホキ

シドに溶解させた試料を用いた。測定条件は次のとおりである。

[測定条件]

測定装置：ECZ400S（JEOL社製）

静磁場強度：9.4テスラ（共鳴周波数：400MHz（<sup>1</sup>H））

スピニング：15Hz

繰り返し時間：7.2s

積算回数：64回

温度：23℃

化学シフト標準物質：ジメチルスルホキシド

[0128] <ポリオキシアルキレンブロック（B）の重量／芳香族ポリスルホンブロック（A）の重量の算出>

上記<溶液<sup>1</sup>H-NMRの測定>で測定されたスペクトルの、芳香族ポリスルホンブロック（A）を構成している構造単位（-p h<sup>1</sup>-SO<sub>2</sub>-p h<sup>2</sup>-O-）において、Sに結合するp h<sup>1</sup>の炭素原子に隣接する2つの炭素原子にそれぞれ1つずつ結合している水素原子、及びSに結合するp h<sup>2</sup>の炭素原子に隣接する2つの炭素原子にそれぞれ1つずつ結合している水素原子（計4つの水素原子）に帰属されるピーク面積（X p<sup>01</sup>）と、ポリオキシアルキレンブロック（B）を構成している構造単位（-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-）において、炭素原子に結合している水素原子（計4つの水素原子）に帰属されるピーク面積（Z p<sup>01</sup>）を用いて、それぞれの繰り返し単位の分子量を乗じ、下記式（m2）に基づいて算出した。

ポリオキシアルキレンブロック（B）の重量／芳香族ポリスルホンブロック（A）の重量の算出 = (Z p<sup>01</sup> × 44 / (X p<sup>01</sup> × 232)) ··· (m2)

なお、X p<sup>01</sup>としては、7.25～7.27 ppmの積分値を採用した。  
また、Z p<sup>01</sup>としては、3.4～3.6 ppmの積分値を採用した。

[0129] <芳香族ポリスルホンブロック（A）を構成している構造単位100ユニット当たりの、ポリオキシアルキレンブロック（B）に結合する末端OH基の

数の算出>

ブロックコポリマーにおいて、芳香族ポリスルホンブロック（A）を構成している構造単位100ユニット当たりの、ポリオキシアルキレンブロック（B）に結合する末端OH基量（ $A^{01}$ ）は、NMR測定によって算出した。

具体的には、上記<溶液 $^1\text{H-NMR}$ の測定>で測定されたスペクトルの、芳香族ポリスルホンブロック（A）を構成している構造単位（ $-\text{p h}^1-\text{S O}_2-\text{p h}^2-\text{O}-$ ）において、Sに結合する $\text{p h}^1$ の炭素原子に隣接する2つの炭素原子にそれぞれ1つずつ結合している2つの水素原子、及びSに結合する $\text{p h}^2$ の炭素原子に隣接する2つの炭素原子にそれぞれ1つずつ結合している2つの水素原子（計4つの水素原子）に帰属されるピーク面積（ $X_{\text{p}^{01}}$ ）と、ポリオキシアルキレンブロック（B）に結合するOH基の水素原子に帰属されるピーク面積（ $Y_{\text{p}^{01}}$ ）とを用いて、下記式（ $m1$ ）に基づいて算出した。

$$\begin{aligned} A^{01} &= Y_{\text{p}^{01}} / (X_{\text{p}^{01}} / 4) \times 100 \\ &= Y_{\text{p}^{01}} / X_{\text{p}^{01}} \times 400 \dots (m1) \end{aligned}$$

なお、 $X_{\text{p}^{01}}$ としては、7.25～7.27 ppmの積分値を採用した。  
また、 $Y_{\text{p}^{01}}$ としては、4.53～4.60 ppmの積分値を採用した。

[0130] <ブロックコポリマーの製造>

[実施例1]

攪拌機、窒素導入管、温度計、及び先端に受器を付したコンデンサーを備えた重合槽内で、ポリエチレングリコール 8000（東京化成工業株式会社製、重量平均分子量9100）69.5g（PES 1モルに対して約2モル当量）、炭酸カリウム0.92g及びN-メチル-2-ピロリドン（NMP）150gを混合し、100℃に昇温後、ポリエーテルスルホン（住友化学株式会社製、スミカエクセルPES 3600P、ゲル浸透クロマトグラフィーによりDMF溶媒で測定された重量平均分子量20000以上）100gを加えた。ポリエーテルスルホンが溶解した後、200℃で加熱し14時間反応させた。次いで、得られた反応混合溶液を、NMPで希釈し、室温ま

で冷却して、未反応の炭酸カリウム及び副生した塩化カリウムを析出させた。上述の溶液を水中に滴下し、芳香族ポリスルホンを析出させ、ろ過で不要なNMPを除去することにより、析出物を得た。

得られた析出物を、入念にメタノールおよび水で繰り返し洗浄し、100℃で加熱乾燥させることにより、ポリエチレングリコールブロックを有する、実施例1の芳香族ポリスルホンブロックコポリマーを得た。

[0131] [実施例2]

実施例1において使用したポリエチレングリコールを、ポリエチレングリコール 4000（東京化成工業株式会社製、重量平均分子量3000）17.4g（PES1モルに対して約1モル当量）に代えた以外は、上記の実施例1と同様にして、実施例2の芳香族ポリスルホンブロックコポリマーを得た。

[0132] [実施例3]

実施例1において使用したポリエチレングリコールを、ポリエチレングリコール 4000（東京化成工業株式会社製、重量平均分子量3000）11.0g（PES1モルに対して約2モル当量）に代え、炭酸カリウムの使用量を0.46gに代え、ポリエーテルスルホンを、ポリエーテルスルホン（住友化学株式会社製、スミカエクセルPES 5900P、ゲル浸透クロマトグラフィーによりDMF溶媒で測定された重量平均分子量30000以上）100gに代えた以外は、上記の実施例1と同様にして、実施例3の芳香族ポリスルホンブロックコポリマーを得た。

[0133] [実施例4]

実施例1において使用したポリエチレングリコールを、ポリエチレングリコール 2000（東京化成工業株式会社製、重量平均分子量2100）10.4g（PES1モルに対して約2モル当量）に代え、炭酸カリウムの使用量を0.46gに代え、ポリエーテルスルホンを、ポリエーテルスルホン（住友化学株式会社製、スミカエクセルPES 4800P、ゲル浸透クロマトグラフィーによりDMF溶媒で測定された重量平均分子量25000以

上) 100 g に代えた以外は、上記の実施例 1 と同様にして、実施例 4 の芳香族ポリスルホンブロックコポリマーを得た。

[0134] [比較例 1]

攪拌機、窒素導入管、温度計、及び先端に受器を付したコンデンサーを備えた重合槽内で、ポリエチレングリコール 8000 (東京化成工業株式会社製、重量平均分子量 9100) 107.6 g (PES 1 モルに対して約 3 モル当量)、炭酸カリウム 1.43 g、4,4'-ジクロロジフェニルスルホン (DCDPS) 1.4 g 及び N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 120 g を混合し、100℃ に昇温後、ポリエーテルスルホン (住友化学株式会社製、スミカエクセル PES 3600P, ゲル浸透クロマトグラフィーにより DMF 溶媒で測定された重量平均分子量 20000 以上) 80 g を加えた。ポリエーテルスルホンが溶解した後、200℃ で加熱し 14 時間反応させた。次いで、得られた反応混合溶液を、NMP で希釈し、室温まで冷却して、未反応の炭酸カリウム及び副生した塩化カリウムを析出させた。上述の溶液を水中に滴下し、芳香族ポリスルホンを析出させ、ろ過で不要な NMP を除去することにより、析出物を得た。

得られた析出物を、入念にメタノールおよび水で繰り返し洗浄し、100℃ で加熱乾燥させることにより、比較例 1 の芳香族ポリスルホンブロックコポリマーを得た。

[0135] [比較例 2]

攪拌機、窒素導入管、温度計、及び先端に受器を付したコンデンサーを備えた重合槽内で、4,4'-ジクロロジフェニルスルホン (DCDPS) 81.79 g、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン (DHDPS) 67.71 g、ポリエチレングリコール 2000 (東京化成工業株式会社製、重量平均分子量 2100) 29.20 g 及び炭酸カリウム 41.34 g を、窒素雰囲気下、NMP 150 mL 中に懸濁させた。このバッチを 1 時間以内で 190℃ に加熱し、10 時間反応させた。次いで、得られた反応混合溶液を、NMP で希釈し、室温まで冷却して、未反応の炭酸カリウム及び副生

した塩化カリウムを析出させた。上述の溶液を水中に滴下し、芳香族ポリスルホンを析出させ、ろ過で不要なNMPを除去することにより、析出物を得た。

得られた析出物を、入念にメタノールおよび水で繰り返し洗浄し、100℃で加熱乾燥させることにより、比較例2の芳香族ポリスルホンブロックコポリマーを得た。

[0136] 各例の芳香族ポリスルホンブロックコポリマーについて、上記の測定結果を表1に示す。

[0137]

[表1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2
原料	PES 種類	3600P	3600P	4800P	3600P	81.79
	PES (g)	100	100	100	80	67.71
	PEG 種類	PEG 8000	PEG 4000	PEG 4000	PEG 8000	PEG 2000
	PEG (g)	69.5	17.4	11.0	10.4	29.20
	DCDPS (g)	—	—	—	—	—
ブロックコポリマー	Mw (GPC)	80200	43000	45300	42000	25500
	PEG/PES重量比	0.18	0.13	0.090	0.050	0.23
	PES100ユニット当たりの 末端PEG-OH数	0.69	0.80	0.43	0.71	0
多孔質膜	透水速度の回復率 (%)	42	34	37	37	28

[0138] <多孔質膜の作製>

加熱容器内で、上述した各実施例の芳香族ポリスルホンブロックコポリマ

一、又は各比較例の芳香族ポリスルホンブロックコポリマーのいずれか18質量%と、NMP82質量%とをそれぞれ混合し、80℃で2時間攪拌することで、淡黄色の溶液を得た。これらの溶液を、厚さ3mmのガラス板の一面にフィルムアプリーターを用いてそれぞれ塗布した後、水に浸漬させることで、各実施例又は各比較例の芳香族ポリスルホンブロックコポリマーからなる、膜厚が140~170 $\mu$ mの多孔質膜をそれぞれ形成した。

各例の多孔質膜をガラス板から剥離し、水により複数回洗浄した後、測定開始まで膜を水中で保存した。

#### [0139] <ファウリング耐性の評価>

直径47mmの圧力セルを用い、該圧力セルに装着できるように各例の多孔質膜をそれぞれ円形に切り出し、各例の試験膜を作製した。各例の試験膜を該圧力セルにそれぞれ装着し、各例の試験膜に対して、23℃、0.2バール(20kPa)の圧力で、純水をろ過し、ろ過開始から9分30秒経過時から10分経過時の間(30秒間)に、各例の試験膜を透過した純水の量を測定して、透水速度( $J_0$ )を求めた。

次に、各例の試験膜を用いて、ウシ血清アルブミン水溶液(100ppm)を、23℃、同じ圧力0.2バール(20kPa)でそれぞれ1時間ろ過した。その後、各例の試験膜を裏返し、23℃、0.1バール(10kPa)の圧力で、純水を2分間ろ過し、膜の洗浄を行った。再度、各例の試験膜を裏返し、23℃、0.2バール(20kPa)の圧力で、純水をろ過し、ろ過開始から9分30秒経過時から10分経過時の間(30秒間)に、各例の試験膜をそれぞれ透過した純水の量を測定して透水速度( $J$ )を求めた。

得られた透水速度( $J_0$ )及び透水速度( $J$ )から以下の式によって各例の試験膜の透水速度の回復率(%)を算出した。その結果を表1に示した。

なお、透水速度の回復率が高いほど、ファウリング耐性が高いことを意味する。

$$\text{透水速度の回復率 (\%)} = (J / J_0) \times 100$$

$J_0$ : ウシ血清アルブミンろ過前の透水速度 ( $L / m^2 / h / 10^5 Pa$ )

J : ウシ血清アルブミンろ過後の透水速度 ( $L/m^2/h/10^5 Pa$ )

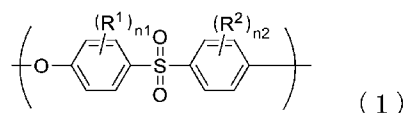
[0140] 表1に示される結果から、前記芳香族ポリスルホンブロック(A)を構成している構造単位100ユニットあたりの、前記ポリオキシアルキレンブロック(B)に結合する末端OH基の数が、0.43以上2以下である実施例1~4の芳香族ポリスルホンブロックコポリマーを成形材料として製造された多孔質膜は、該数値範囲を満たさない比較例1~2の芳香族ポリスルホンブロックコポリマーを成形材料として製造された多孔質膜と比べて、ファウリング耐性が向上していた。このことから、本発明を適用した芳香族ポリスルホンブロックコポリマーは、分離膜形成用材料として有用であることが示された。

[0141] 各実施形態における各構成及びそれらの組み合わせ等は一例であり、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、構成の付加、省略、置換、およびその他の変更が可能である。また、本発明は各実施形態によって限定されることはなく、請求項(クレーム)の範囲によってのみ限定される。

## 請求の範囲

- [請求項1] 芳香族ポリスルホンブロック（A）及びポリオキシアルキレンブロック（B）を含むブロックコポリマーであって、  
前記ブロックコポリマーは、主鎖末端に少なくとも1つの末端OH基を有し、  
 $^1\text{H-NMR}$ 測定によって取得されたスペクトルのピーク面積から算出された、前記芳香族ポリスルホンブロック（A）を構成している構造単位100ユニットあたりの前記末端OH基の数が、0.43以上2以下である、ブロックコポリマー。
- [請求項2]  $^1\text{H-NMR}$ 測定によって取得されたスペクトルのピーク面積から算出された、前記芳香族ポリスルホンブロック（A）を構成している構造単位100ユニットあたりの、前記ポリオキシアルキレンブロック（B）に結合している前記末端OH基の数が、0.43以上2以下である、請求項1に記載のブロックコポリマー。
- [請求項3] 前記ポリオキシアルキレンブロック（B）の重量／前記芳香族ポリスルホンブロック（A）の重量で表される比が0.05以上である、請求項1又は2に記載のブロックコポリマー。
- [請求項4] 前記芳香族ポリスルホンブロック（A）が、下記一般式（1）で表される構造単位を有する高分子鎖からなる、請求項1～3のいずれか一項に記載のブロックコポリマー。

[化1]



[式（1）中、

$\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は、それぞれ独立に、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～20のアリール基又はハロゲン原子を表し、

$n_1$ 及び $n_2$ は、それぞれ独立に、0～4の整数であり、

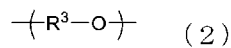
$n_1$  又は  $n_2$  が 2 以上である場合の前記芳香族ポリスルホンブロック (A) が有する、複数個の  $R^1$  及び  $R^2$  は互いに同一でも異なってもよい。]

[請求項5]

前記ポリオキシアルキレンブロック (B) が、下記一般式 (2) で表される構造単位を有する高分子鎖からなり、

前記ポリオキシアルキレンブロック (B) が、下記一般式 (2 e) で表される末端単位を有する、請求項 1～4 のいずれか一項に記載のブロックコポリマー。

[化2]



[式 (2) 中、 $R^3$  は、炭素数 2～6 のアルキレン基を表す。]

[化3]



[式 (2 e) 中、 $R^3$  は、炭素数 2～6 のアルキレン基を表す。\* は結合手を表す。]

[請求項6]

前記ポリオキシアルキレンブロック (B) が、下記式 (2-1) で表される構造単位を有する高分子鎖からなり、

前記ポリオキシアルキレンブロック (B) が、下記式 (2-1 e) で表される末端単位を有する、請求項 5 に記載のブロックコポリマー。

[化4]



[化5]



[式 (2-1 e) 中、\* は結合手を表す。]

[請求項7]

重量平均分子量が 20000～150000 である、請求項 1～6 のいずれか一項に記載のブロックコポリマー。

[請求項8] 前記末端OH基を有する前記ポリオキシアルキレンブロック（B）、前記芳香族ポリスルホンブロック（A）、及び前記末端OH基を有する前記ポリオキシアルキレンブロック（B）の順に、前記3つのブロックを有する直鎖状トリブロックコポリマー、並びに

前記末端OH基を有する前記ポリオキシアルキレンブロック（B）及び前記芳香族ポリスルホンブロック（A）の前記2つのブロックを有する直鎖状ジブロックコポリマー、からなる群から選ばれる少なくとも一種のブロックコポリマーである、請求項1～7のいずれか一項に記載のブロックコポリマー。

[請求項9] 前記ブロックコポリマーの総質量（100質量%）に占める、前記芳香族ポリスルホンブロック（A）及び前記ポリオキシアルキレンブロック（B）の割合が、80質量%以上100質量%以下である、請求項1～8のいずれか一項に記載のブロックコポリマー。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/033206

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
C08G 65/40(2006.01)i; C08G 81/00(2006.01)i FI: C08G65/40; C08G81/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G65/40; C08G81/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2010-58096 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 18 March 2010 (2010-03-18) claims, paragraph [0007], examples	1-9
A	US 5911880 A (RESEARCH CORPORATION TECHNOLOGIES INC.) 15 June 1999 (1999-06-15) entire text	1-9
A	JP 2016-522849 A (BASF SE) 04 August 2016 (2016-08-04) entire text	1-9
P, A	WO 2021/182342 A1 (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 16 September 2021 (2021-09-16) entire text	1-9
P, A	WO 2021/182348 A1 (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 16 September 2021 (2021-09-16) entire text	1-9
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search <b>24 October 2022</b>		Date of mailing of the international search report <b>08 November 2022</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No. <b>PCT/JP2022/033206</b>
---

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2010-58096 A	18 March 2010	(Family: none)	
US 5911880 A	15 June 1999	(Family: none)	
JP 2016-522849 A	04 August 2016	US 2016/0108178 A1 entire text EP 2992038 A2 CN 105377952 A	
WO 2021/182342 A1	16 September 2021	(Family: none)	
WO 2021/182348 A1	16 September 2021	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 65/40(2006.01)i; C08G 81/00(2006.01)i FI: C08G65/40; C08G81/00		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08G65/40; C08G81/00 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2010-58096 A (東レ株式会社) 18.03.2010 (2010-03-18) 特許請求の範囲、[0007]、実施例	1-9
A	US 5911880 A (RES. CORP. TECHNOLOGIES INC.) 15.06.1999 (1999-06-15) 全文	1-9
A	JP 2016-522849 A (ピーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア) 04.08.2016 (2016-08-04) 全文	1-9
P, A	WO 2021/182342 A1 (住友化学株式会社) 16.09.2021 (2021-09-16) 全文	1-9
P, A	WO 2021/182348 A1 (住友化学株式会社) 16.09.2021 (2021-09-16) 全文	1-9
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	24.10.2022	国際調査報告の発送日 08.11.2022
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官）  宮内 弘剛 4J 1972  電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/033206

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2010-58096	A	18.03.2010	(ファミリーなし)			
US	5911880	A	15.06.1999	(ファミリーなし)			
JP	2016-522849	A	04.08.2016	US	2016/0108178	A1	
				全文			
				EP	2992038	A2	
				CN	105377952	A	
WO	2021/182342	A1	16.09.2021	(ファミリーなし)			
WO	2021/182348	A1	16.09.2021	(ファミリーなし)			